

PCT/JP99/04214

04.08.99

JP99/4214

日本国特許庁
PATENT OFFICE
4 JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 27 SEP 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 8月 4日

出願番号

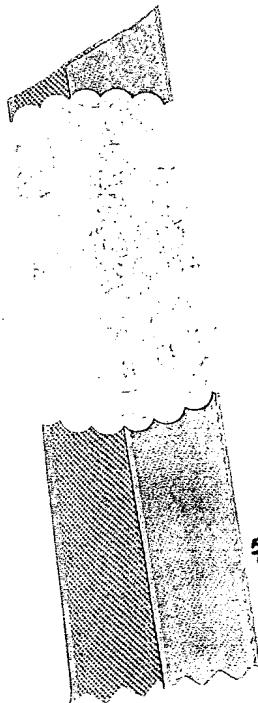
Application Number:

平成10年特許願第233628号

出願人

Applicant(s):

東レ・デュポン株式会社

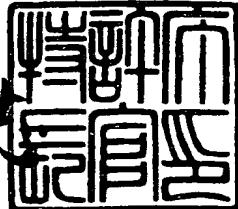


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月 27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平11-3059852

【書類名】 特許願

【整理番号】 97A98480-A

【提出日】 平成10年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/10

【発明の名称】 開放型ポリイミド成形体およびその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号 東レ・デュポン株式会社東京本社内

【氏名】 町田 英明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュポン株式会社東海事業場内

【氏名】 横山 博一

【特許出願人】

【識別番号】 000219266

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

【氏名又は名称】 東レ・デュポン株式会社

【代表者】 吉田 孝

【代理人】

【識別番号】 100097261

【住所又は居所】 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社知的財産部内

【弁理士】

【氏名又は名称】 香川 幹雄

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特平10-233628

【包括委任状番号】 9102792

【書類名】明細書

【発明の名称】開放型ポリイミド成形体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 肉厚が0.5mm以下、成形体の間口に対する深さの比率が0.7以上または成形体の最長軸の長さが150mm以上で絞り深さが0.5mm以上の開放型成形体であって、芳香族ポリイミド樹脂を素材とすることを特徴とする開放型ポリイミド成形体。

【請求項2】 肉厚が0.001~0.3mm、成形体の間口に対する深さの比率が0.7~5.0または成形体の最長軸の長さが150~1000mmで絞り深さが0.2~800mmである請求項1記載の開放型ポリイミド成形体。

【請求項3】 肉厚が0.01~0.2mm、成形体の間口に対する深さの比率が1.0~3.0または成形体の最長軸の長さが200~5000mmで絞り深さが1.0~2000mmである請求項1記載の開放型ポリイミド成形体。

【請求項4】 芳香族ポリイミドが熱可塑性芳香族ポリイミドである請求項1~3いずれか記載の開放型ポリイミド成形体。

【請求項5】 热可塑性ポリイミドのガラス転移温度が200~350℃、そのガラス転移温度での破断伸度が50~2000%である請求項4記載の開放型ポリイミド成形体。

【請求項6】 热可塑性ポリイミドフィルムを真空成形することにより、肉厚が0.5mm以下の開放型成形体を成形することを特徴とする開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【請求項7】 成形体の間口に対する深さの比率が0.7以上または成形体の最長軸の長さが150mm以上で絞り深さが0.5mm以上である請求項6記載の開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【請求項8】 成形体が複数個の繰り返しパターンを含む請求項6または7記載の開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【請求項9】 一度の真空成形で成形体を成形する請求項8記載の開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性および電気絶縁性に優れた開放型ポリイミド成形体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミドは耐熱性に優れるため多くの耐熱用途、たとえば電子部品としての耐熱絶縁フィルム、耐熱性電気部品などに用いられているが、加工性に劣るため薄肉の成形品、あるいは大型の成形品は工業的に製造されていないのが現状である。

【0003】

従来の比較的薄肉のポリイミド成形品を得る方法としては、芳香族ポリイミドを粉末を450℃以上の高温で圧縮成形するか焼結成形される。また、ビスマリミド系あるいはポリエーテルイミドのような比較的軟化しやすいポリイミドを圧縮成形するか射出成形することも知られている。もちろんこれらの方法は金型内加工である。

【0004】

また、ポリイミド前駆体のポリアミド酸を所望の型の表面に塗布して塗膜を形成させ、これを加熱キュアしてポリイミド成形品を得る方法も知られている。

【0005】

一方、ポリアミド酸を金属支持体上に塗布して製膜したポリイミドフィルムを雌雄金型を用いて加熱加圧成形することも知られている。

【0006】

このようにして得られた開放型ポリイミド成形品としては、スピーカー振動板、照明機器用反射板、表面実装用圧電素子などがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術は、それぞれの用途においてはそれなりの効果を奏するものである。

【0008】

しかしながら、金型を用いる加工品においては、薄肉、特に肉厚が0.5mm以下の成形品を得ることは困難であり、工業的には不可能とされてきた。また、ポリイミド前駆体の塗膜を型の上でキュアする方法は均一な膜厚が得られず、ピンホールなどの欠陥も生じやすいため複雑な凹凸形状のものは得られないという欠点があった。さらに、ポリイミドフィルムを金型加熱または加圧成形する方法は、金型全体を加熱する必要があるため、大口径、大面積の成形体は得ることが困難であった。また一般にポリイミドフィルムは非熱可塑性であり、加熱軟化時のフィルムの伸びが不十分であり、深絞り形状の成形品を得ることはできなかつた。

【0009】

したがって本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、薄肉で、好ましくは深絞り形状のポリイミド開放型成形体およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために本発明は次の手段をとるものである。

【0011】

(1) 肉厚が0.5mm以下、成形体の間口に対する深さの比率が0.7以上または成形体の最長軸の長さが150mm以上で絞り深さが0.5mm以上の開放型成形体であって、芳香族ポリイミド樹脂を素材とすることを特徴とする開放型ポリイミド成形体。

【0012】

(2) 肉厚が0.001~0.3mm、成形体の間口に対する深さの比率が0.7~5.0または成形体の最長軸の長さが150~10000mmで絞り深さが0.5~8000mmである上記(1)記載の開放型ポリイミド成形体。

【0013】

(3) 肉厚が0.01~0.2mm、成形体の間口に対する深さの比率が1.0~3.0または成形体の最長軸の長さが200~5000mmで絞り深さが1

0～2000mmである上記(1)記載の開放型ポリイミド成形体。

【0014】

(4) 芳香族ポリイミドが熱可塑性芳香族ポリイミドである上記(1)～(3)いずれか記載の開放型ポリイミド成形体。

【0015】

(5) 热可塑性ポリイミドのガラス転移温度が200～350℃、そのガラス転移温度での破断伸度が50～2000%である上記(4)記載の開放型ポリイミド成形体。

【0016】

(6) 热可塑性ポリイミドフィルムを真空成形することにより、肉厚が0.5mm以下の開放型成形体を成形することを特徴とする開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【0017】

(7) 成形体の間口に対する深さの比率が0.7以上または成形体の最長軸の長さが150mm以上で絞り深さが0.5mm以上である上記(6)記載の開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【0018】

(8) 成形体が複数個の繰り返しパターンを含む上記(6)または(7)記載の開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【0019】

(9) 一度の真空成形で成形体を成形する上記(8)記載の開放型ポリイミド成形体の製造方法。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。

【0021】

芳香族ポリイミドとは、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族または芳香族ジアミンとの縮合物であり、代表的にはピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸二無水物と、パラフェニレンジアミン

、ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミンを縮重合してアミド酸を生成させ、これを熱または触媒で閉環硬化させて得られるものであるが、本発明においては熱可塑性の芳香族ポリイミドが好ましい。熱可塑性ポリイミド得るには、例えば次のような化合物を共重合させることができる。

【0022】

ジカルボン酸無水物としては、ピロメリット酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、3, 3' 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3' 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、m-フェニレンビス(トリメリット酸)二無水物等を挙げることができる。

【0023】

ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、3, 3' - ジメチルペンタメチレンジアミン、3-メチルヘキサメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1, 1, 6, 6-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、2, 2, 5, 5-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエート、m-アミノベンゾイル-p-アミノアニリド、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4' - ジアミノジフ

エニルスルホキシド、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2' -ジアミノゼンゾフェノン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノベンゾイルオキシ)ベンゼン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)フェニルエーテル、2, 2' -ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラフルオロプロパン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 13-ジアミノドデカン、ポリシロキサンジアミンなどが挙げられる。

【0024】

上記化合物の中で、本発明においては、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(RODAと略称)、ピロメリット酸二無水物(PMDAと略称)および4, 4' -オキシジフタル酸二無水物の共重合物、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル(ODAと略称)と3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDAと略称)との重合物、およびODA、PMDAおよびBPDAとの共重合物が好ましい。

【0025】

熱可塑性芳香族ポリイミドは加熱することにより軟化するが、本発明においてはガラス転移温度が200~350℃のものが好ましく、更に好ましくは220~300℃である。また、ガラス転移温度における破断伸度が50~2000%のものが好ましく、更に好ましくは300~800%である。

【0026】

本発明は開放型成形体を得るものであるが、密閉部を有しない形状のものであり、代表的にはフィルムを変形、絞り加工したトレイ状またはキャリアベルト状、カップ容器形状のものである。なお、開放型成形体を得た後、熱可塑性ポリイミドの融着性を利用してこれらを融着により組み合わせれば、密閉系の成形体を得ることができることは勿論であり、その場合、本発明を実施したことになる。これらの成形品を得る方法は特に制限されず、真空成形、射出成形などが適用でき、またこれらを組み合わせて、射出成形された樹脂表面にポリイミド被膜を形

成することもできる。

【0027】

本発明の開放型ポリイミド成形体は肉厚が0.5mm以下であり、好ましくは0.001~0.3mm、更に好ましくは0.01~0.2mmである。

【0028】

本発明の開放型ポリイミド成形体は、成形体の間口に対する深さの比率が0.7以上または成形体の最長軸の長さが150mm以上で絞り深さが0.5mm以上である。成形体の間口に対する深さの比率が0.7以上の場合は間口の長さは限定されず、好ましい絞り深さの比率は0.7~5.0、更に好ましくは1.0~3.0である。また、成形体の最長軸の長さが150mm以上の場合は深さの比率が0.7以上ある必要はなく、絞り深さが0.5mm以上であればよく、好ましくは0.5~8000mm、更に好ましくは1.0~2000mmである。

【0029】

要するに、本発明の成形品は、肉厚が0.5mm以下という薄肉の成形品で、絞り比率が0.7以上の深絞り成形体か、あるいは深絞りではないが最長軸が150mm以上という大型の開放型ポリイミド成形体を対象とするものである。

【0030】

本発明の開放型ポリイミド成形体の製造方法は、熱可塑性ポリイミドフィルムを真空成形することにより、肉厚が0.5mm以下の成形体を得ることである。この場合の成形体は、肉厚が0.5mm以下であれば十分であるが、好ましくは絞り比率が0.7以上の深絞り成形体か、あるいは深絞りではないが最長軸が150mm以上という大型の開放型ポリイミド成形体であることが好ましい。

【0031】

真空成型法には、ストレート法、ドレープ法、エアスリップ法、スナップバック法、プラグアシスト法などがあるがいずれも適用可能である。なお、圧空法でも可能であり、本発明では圧空法も真空成形の一種として定義する。本発明の製造方法で得られる成形体は、複数個の繰り返しパターンを含むものであってよい。ある形状の成形品が複数個並んだ状態の成形体をそれぞれ切り離して複数個の成形品とすることもできる。この場合、複数個並んだ状態の成形体の最長軸長

さが150mm以上であればよい。しかし、この場合、この複数個並んだ成形体のパターンは一度の真空成形で形成されることが好ましい。即ち、一つの成形品のパターンをフィルム上に1個ずつ順次形成していく方法ではないということである。ただし、ポリイミド成形体が繰り返しパターンを持ち、長尺、ロール状であることを必要とするキャリアベルトの場合、キャリアベルトの全長は上記の最長軸とは異なる。つまり、キャリアベルト形状における本発明の最長軸とは、一度の成形で得られる複数の繰り返しパターンを含む成形体の長さを意味する。即ち、キャリアベルトそのものは、連続するフィルムに本発明の成形加工（複数のパターンを形成する成形加工）を複数回繰り返すことによって得られるものである。

【0032】

【実施例】

以下実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例におけるガラス転移温度はDSCを用いて測定し、破断伸度の測定は次の方法に従った。

【0033】

破断伸度：5℃の温度差を制御できる恒温槽を予めガラス転移温度（Tg）まで昇温し、JIS C-2381に規定している引張り試験装置のサンプル装着部分を挿入し、フィルムがTg温度に到達後（約1時間）、JIS C-2318に準じて伸度を測定する。

【0034】

実施例1

厚さ0.075mmの熱可塑性芳香族ポリイミドフィルム（"カプトン" 300KJ、デュポン社製、ガラス転移温度220℃、220℃における破断伸度550%）の外周を金属枠で把持、固定した後、フィルムの中央部を280℃に加熱し、減圧機構を備えた雌金型に接地させ、減圧を行って真空成形した。この金型の一つは、間口が200mm、絞り深さ70mm、もう一つは間口35mmで、絞り深さ52.5mm、即ち間口に対する深さ比率1.5の絞り部を有する開放型のパターンを有するものであった。真空成形後、得られた成形体は、いずれも比較的厚み斑がなく、金型に対する転写精度の高い成形品であった。

【0035】

【発明の効果】

本発明の成形体は薄肉で深絞りまたは大型の開放型のポリイミド成形体であり、耐熱性および電気絶縁性に優れる。また、真空成形で容易に成形することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 薄肉で、好ましくは深絞り形状または大型のポリイミド開放型成形体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 肉厚が0.5mm以下、成形体の間口に対する深さの比率が0.7以上または成形体の最長軸の長さが150mm以上で絞り深さが0.5mm以上の開放型成形体であって、芳香族ポリイミド樹脂を素材とすることを特徴とする開放型ポリイミド成形体。

【選択図】なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

＜認定情報・付加情報＞

【特許出願人】

【識別番号】 000219266

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

【氏名又は名称】 東レ・デュポン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097261

【住所又は居所】 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 (東レビル)

東レ株式会社 知的財産部

【氏名又は名称】 香川 幹雄

出願人履歴情報

識別番号 [000219266]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

氏 名 東レ・デュポン株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)